

Über die Bestimmung des kohlensauren Kalks in Mergeln.

Nach Untersuchungen im Laboratorium der Moor-Versuchsstation in Bremen.

Von

Dr. Herm. Noll.

In letzterer Zeit sind verschiedentlich Vorschläge gemacht, die bisher gebräuchliche Methode, den Gehalt an kohlensaurem Kalk durch gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure zu ermitteln, durch ein einfacheres und billigeres Verfahren zu ersetzen. Stutzer und Hartleb (S. 44 d. Zft.) schlagen vor, den Mergel mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium zu kochen, das gebildete Ammoniumcarbonat in Normalschwefelsäure zu leiten und durch Zurücktitriren der Schwefelsäure den Gehalt an Carbonat zu ermitteln.

Nach den Untersuchungen von Schütte (S. 854 d. Zft.) ergibt diese Methode geringe Differenzen mit der gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung, die wahrscheinlich durch das Vorhandensein von leicht zersetzbaren kieselsauren Verbindungen bedingt sind.

Auf der 12. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen wurde ein von Tacke (Landw. Vers. 52, 76) eingebrochener Antrag zur Bestimmung von basisch wirkenden Stoffen in 1. gebranntem Kalk, 2. gebranntem gelöschten Kalk, 3. gebrannten oder gebrannten und gelöschten Graukalken, 4. Gemischen von Kalkdüngemitteln verschiedener Art (Ätzkalk, gelöschter Kalk mit Mergel) einstimmig angenommen. Hiernach werden 0,2 g in fein gemahlenem Zustande mit 200 cc erwärmt Wassers aufgeschüttelt, mit 25 oder 50 cc titrirter Schwefelsäure (etwa $\frac{1}{5}$ Normal) versetzt, die Kohlensäure durch Kochen entfernt und die überschüssige Säure durch Natronlauge oder Baryhydrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ermittelt. Die Gehaltsberechnung wird ohne Rücksicht auf die vorhandene Menge Magnesia auf Calciumoxyd ausgeführt.

Diese Methode wurde im letzten Jahre sehr häufig im Laboratorium der Moor-Versuchsstation bei der Untersuchung von Mergeln neben der gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung benutzt und ergab in den meisten Fällen einen etwas höheren Procentgehalt an Kalk als die letztergenannte. Die Vermuthung, dass ein Theil der Schwefelsäure durch Eisen- oder Thonverbindungen verbraucht sein könnte, und darauf der höhere Befund beruhe, erwies sich als hinfällig, da in den schwefelsauren Verbindun-

gen des Thons und Eisens die Schwefelsäure in der Hitze durch Titiren mit Barytlauge sich mit befriedigender Genauigkeit bestimmen lässt. Eine Mergelbestimmung, nach obiger Methode ausgeführt, ergab mit einer zweiten Bestimmung, bei welcher ich eine grössere Menge frisch gefälltes Eisenoxyd hinzugefügt hatte, keine Differenz. Ebenfalls konnte ich im Alaun in heißer Lösung die freie und die an Thon gebundene Schwefelsäure mit Barytlauge und Phenolphthalein gut titriren, sowohl direct als auch nach Zusatz von Chlorbaryum. Ich erhielt durch directes Titriren mit Barytlauge 24,37 Proc. Schwefelsäure und durch Titiren unter Zusatz von Chlorbaryum 24,50 Proc. Schwefelsäure. Die Differenz zwischen der gewichtsanalytischen Bestimmung der Kohlensäure im Mergel und der Titration musste also höchstwahrscheinlich durch einen Gehalt an leichtzersetzbarem Calcium- bez. Magnesiumsilicat hervorgerufen werden, indem ein Theil der Säure gebunden wird und die ausgeschiedene Kieselsäure auf den Indicator nicht einwirkt.

Um nun zu constatiren, ob auch in der Kälte eine Zersetzung dieser kieselsauren Verbindungen durch Säuren eintrate, substituierte ich für die Schwefelsäure eine 1 proc. Salzsäure und titrerte mit Barytlauge zurück, wobei ich Congoroth als Indicator verwandte. Ebenfalls kochte ich den Mergel mit einer 2 proc. Citronensäurelösung und titrerte mit Barytlauge und Phenolphthalein zurück, erhielt aber in beiden Fällen dieselben Resultate wie mit Schwefelsäure. Dass die kieselsauren Verbindungen die Differenz verursachten, constatirte ich durch die Untersuchung eines Mergels, dem ich durch Kohlensäure einen Theil des Kalks entzogen hatte; die Differenz zwischen gewichtsanalytischer Bestimmung und Titration der Kohlensäure in dem so behandelten Rückstand war durch Anhäufung der zersetzbaren Silicate in demselben erheblich gestiegen. Ich erhielt nach der gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung 86,19 Proc. Ca CO_3 und nach der Alkalitätsbestimmung 86,87 Proc. Ca CO_3 . Der selbe Mergel mit Kohlensäure extrahirt, enthielt nach der gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung noch 66,50 Proc. Ca CO_3 und nach der Alkalitätsbestimmung noch 68,73 Proc. Ca CO_3 . Die Differenz zwischen beiden Methoden beträgt somit in dem ursprünglichen Mergel 0,68 Proc., in dem mit zersetzbaren Silikaten angereicherten Material 2,23 Proc. Gewöhnlich beträgt die Differenz zwischen der gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung und der Alkalitätsbestimmung unter 1 Proc., kann aber auch 1 Proc.

übersteigen, wie aus der Untersuchung folgender Mergel zu ersehen ist:

	CO ₂	Alkalität	Differenz
Mergel I	86,19 Proc.	86,87 Proc.	0,68 Proc.
- II	21,03	21,27	0,24
- III	85,12	85,59	0,47
- IV	83,87	85,51	1,64

Die von Schütte gefundenen Differenzen zwischen der gewichtsanalytischen Bestimmung der Kohlensäure und der von Stutzer und Hartleb vorgeschlagenen Methode sind durchgehends grösser, was wahrscheinlich auf die Anwendung der concentrirteren Chlorammoniumlösung zurückzuführen ist; die nach Tacke angewandte $\frac{1}{5}$ Normalschwefelsäure kann nach der Verdünnung mit 200 cc Wasser nicht mehr so zersetzend auf die kieselsauren Verbindungen einwirken.

Wenn wir nun annehmen, dass die in der salzauren Lösung vorhandene Kieselsäure ein Maass für die Zersetzungsfähigkeit der im Mergel vorhandenen Silicate bietet, so treten zwischen den beiden Mergelproben III und IV Unterschiede hervor, die etwa den Differenzen zwischen der Bestimmung nach beiden Methoden (gewichtsanalytisch und durch Titration) entsprechen. Es enthielt die in beschriebener Weise gewonnene Lösung von

Mergel No. III 0,019 g Kieselsäure
No. IV 0,038

Jedenfalls ist bei Verwendung der von Tacke empfohlenen stark verdünnten Schwefelsäure die Zersetzung der Silicate und der dadurch hervorgerufene Fehler in der Bestimmung des Carbonatgehaltes so gering, dass für den praktischen Zweck der Mergeluntersuchung die Methode genügend scharf ist und daher an Stelle der gewichtsanalytischen treten kann, zumal es nicht ausgeschlossen ist, dass der in diesen leicht zersetzbaren Verbindungen vorhandene Kalk im Boden unter dem Einfluss der Bodenagentien und der Pflanzenwurzeln leicht wirksam wird. Das Vorhandensein von Ferrocyanat im Mergel, auf das jüngst A. Mayer (Landw. Vers. 51, 339) hingewiesen hat, und das bei Kalkcarbonatbestimmung durch gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure Fehler verursacht, würde bei Anwendung der Titration mit Schwefelsäure aus den oben angeführten Gründen nicht stören.

Hiernach halte ich die Methode nach Tacke, die der Verband der landwirtschaftlichen Stationen für die Bestimmung von basisch wirkenden Stoffen in Kalken angenommen hat, auch bei Mergeln an Stelle der gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung für sehr verwendbar und wegen ihrer schnellen

und sicheren Ausführbarkeit für landwirtschaftliche Versuchsstationen sehr geeignet.

Im Übrigen bleiben betr. der Gehaltsbestimmungen in dolomitischen Mergeln natürlich die mit Rücksicht auf die vorhandene Magnesia nothwendigen und in der vom Verbande der Versuchsstationen angenommenen Methode enthaltenen Vorschriften bestehen.

Gährungsgewerbe.

Die wirtschaftliche Bedeutung einer rationellen Verbesserung des Weines und deren gesetzgeberische Berücksichtigung besprach W. Möslinger (Z. öffentl. 1899, 315); er stellte folgende Leitsätze auf:

1. Das Rohmaterial für die Weinbereitung, der natürliche Traubensaft, ist in unserm Klima zum sehr wesentlichen Theile von solcher Beschaffenheit, dass eine Verbesserung desselben mittels wässriger Zuckerlösung ganz unerlässlich ist und daher declarationsfrei gestattet bleiben sollte.
2. Art und Umfang dieser Zuckerung müssen sich vernünftigerweise nach der Beschaffenheit und Zusammensetzung des Ausgangsmaterials richten. Es geht wegen der Verschiedenheit dieses letzteren nicht an, hierfür eine Schablone, sei es auch nur in Gestalt einer Maximalgrenze, aufzustellen.
3. Die von einer Seite vorgeschlagene Festlegung einer solchen Maximalgrenze im Gesetz sollte im Interesse des weitaus grösseren Theiles der Production, des Handels und ebenso sehr im Interesse der Consumenten kleiner Weine aufs Schärfste bekämpft werden. Eine solche Maassregel wäre ebenso undurchführbar wie unzweckmässig, brächte Niemand Nutzen, Vielen aber Schaden, und trüfe mit besonderer Härte gerade den ohnehin schlechter situierten Besitzer der geringeren Weinbergslagen.
4. Für die vernünftige Begrenzung der am Traubensaft und am Wein statthaften Verbesserung gibt es nach dem derzeitigen Stand der Sache keinen anderen Weg als den bisher eingeschlagenen: Aufstellung gesetzlicher Forderungen für die Beschaffenheit des als „Wein“ in den Verkehr gelangenden Produktes und Controle dieser Forderungen ausschliesslich am fertigen Wein.
5. Das wichtigste Hilfsmittel zur Controle des Weinverkehrs bleibt nach wie vor die Analyse. Statt sie zu bekämpfen, sollte sie weiter ausgebaut und vertieft werden. Hierfür bilden u. a. die bisherigen Beschlüsse der weinstatistischen Commission eine geeignete Unterlage.
6. Zur Herbeiführung einer möglichst gleichmässigen und übereinstimmenden Untersuchung und Beurtheilung der Weine, sowie namentlich zur Verhütung unnöthiger oder